

(3)

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑪ **DE 3806587 A1**

⑳ Aktenzeichen: P 38 06 587.8
㉑ Anmeldetag: 26. 2. 88
㉒ Offenlegungstag: 7. 9. 89

㉓ Int. Cl. 4:
C23C 18/20
C 23 C 18/18
H 01 L 21/94
G 03 F 7/00
// C23C 18/35,
B41M 1/12,1/30

DE 3806587 A1

㉔ Anmelder:
Schering AG, 1000 Berlin und 4709 Bergkamen, DE

↳ EP 0 329 845 A1

㉕ Erfinder:
Suhr, Harald, Prof. Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., 7400
Tübingen, DE; Feurer, Ernst, Dipl.-Chem. Dr.,
Lenzburg, CH; Haag, Christa, Dipl.-Chem., 7404
Ofterdingen, DE; Nauenburg, Klaus Dieter,
Dipl.-Chem., 7400 Tübingen, DE; Schmidt, Rainer,
Dipl.-Chem., 7410 Reutlingen, DE

㉖ **Verfahren zur Herstellung fest haftender metallischer Strukturen auf Polyimid**

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimentladung unter Bildung eines metallischen Films, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtleiter Polyimid verwendet wird.

DE 3806587 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung unter Bildung eines metallischen Films.

Die Herstellung metallischer Filme auf Kunststoffen erfolgt in konventioneller Weise normalerweise naßchemisch, dadurch, daß die zu metallisierenden Teile in eine speziell für ein Substrat formulierte Reihe von Reinigungs-, Ätz-, Konditionierungs-, Aktivierungs- und Metallisierungsbäder getaucht werden. Hierbei wird die Oberfläche nach der Reinigung und Konditionierung zunächst mit edelmetallhaltigen Lösungen bekeimt und danach auf den aktivierten Flächen nach herkömmlichen Verfahren metallisiert.

Die Behandlungsbäder sind in der Regel wäßrige Lösungen, enthalten zum Teil jedoch auch organische Lösungsmittel. Nachteil dieser Formulierungen ist zum einen die Flüchtigkeit und die Giftigkeit dieser organischen Verbindungen, die entsprechende Sicherheitsvorkehrungen erforderlich machen.

Zum andern nehmen die meisten Kunststoffe, insbesondere aber Polyimid Wasser auf. Diese Wasseraufnahme kann bis 4 Liter bei einem Metallisierungsprozeß, der in wäßriger Lösung durchgeführt wird, nur dann durch Ausheizen rechtzeitig gemacht werden, wenn die Metallschicht porös ist oder erhebliche Teile der Kunststoffoberfläche nicht metallisiert werden.

Beide Fälle sind unter technischen Gesichtspunkten der Anwendung unerwünschte Einschränkungen, da porenfreie und beidseitig beschichtete Polyimid-Substrate benötigt werden. Enthalten solche beidseitig beschichteten Substrate aber Wasser, so kommt es zu starker Temperaturerhöhung, insbesondere beim Lötvorgang zu so heftigen Ausgärungen (Wasserdampf), daß das Material zerstört wird.

Ein weiterer wesentlicher Nachteil der naßchemischen Verfahren besteht darin, daß relativ komplizierte Vorbehandlungssequenzen vorzusehen sind, ehe metallisiert wird, um die gewünschten Haftungswerte zu erreichen. Dabei sind in jedem Falle die verfahrenstechnischen Parameter, wie zum Beispiel Temperatur und Behandlungszeit in engen Grenzen zu halten, so daß unter Umständen eine umfangreiche Prozeßkontrolle benötigt wird. Die Gefahr der Kontamination der Behandlungsbäder durch prozeßbedingte Verfahrensschwankungen ist groß und kann deutliche Qualitätsschwankungen zur Folge haben. Die Aggressivität der Behandlungslösungen wirkt sich unter Umständen qualitätsmindernd auf Abdecklacke oder -folien aus.

Ein anderes Beschichtungsverfahren ist die thermische Zersetzung von flüchtigen Metallverbindungen. Dieses Verfahren setzt sehr hohe Substrattemperaturen (mind. 200°C, in der Praxis aber 300—1000°C) voraus, die aber im Falle der genannten Materialien nicht oder nur unter Gefahr der Materialschädigung erreicht werden dürfen.

Die vorliegende Erfindung hat zur Aufgabe, fest haftende metallische Strukturen auf Polyimid herzustellen. Die so hergestellten Halbzeuge werden zum Beispiel in der Elektronikindustrie verwendet, insbesondere für die Herstellung von Leiterplatten, Hybridschaltungen, Chip Carriers, dreidimensionalen Formkörpern mit Leiterbahnstrukturen oder ganzflächig metallisierten dreidimensionalen Formkörpern (Gehäuse), für die Abschirmung elektromagnetischer Felder.

Unter Polyimid sollen hierin auch dessen Substrate und solche Oberflächen verstanden werden, die aus gelöstem und/oder nachgehärtetem Polyimid erzeugt werden.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren gemäß dem kennzeichnenden Teil des Patentanspruchs.

Vorteilhafte Ausführungen dieses Verfahrens sind in den Unteransprüchen beschrieben.

Das erfindungsgemäße Verfahren überwindet die Nachteile der bekannten Verfahren, beziehungsweise mildert diese deutlich ab, indem der naßchemische Arbeitsablauf bis zur ersten Metallisierung — falls erforderlich auch der gesamte obengenannte naßchemische Arbeitsablauf inklusive der ersten Metallisierung — vermieden wird. Dies wird erfindungsgemäß dadurch erreicht, daß die Metallisierung der genannten Materialien durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einem Plasma vorgenommen wird. Hierbei hängt die Schichtdicke von der Behandlungsdauer ab. In der Praxis werden porenfreie Schichten ab einer Schichtdicke von ca. 3 µm erzielt, so daß man vorzugsweise auf Schichtdicken zwischen 1 bis 5 µm verstärken wird.

Im Falle dickerer, nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter, zusammenhängender Metallschichten kann es auch vorteilhaft sein, eine galvanische Metallisierung direkt anzuschließen.

Eine Erzeugung metallischer Strukturen kann hierbei nach einem der bekannten Verfahren (Additiv-, Semiadditiv-, Substrativtechnik) erfolgen, zum Beispiel, indem die Substratoberfläche während der Metallisierung durch eine Maske abgedeckt wird, so daß lediglich die Stellen freigelassen werden, die die metallischen Strukturen tragen sollen. Andere Ausführungsformen der Strukturierung, zum Beispiel mit Hilfe von Siebdrucklacken, Fotolacken oder Fotoresistfilmen sind in der Technik weit verbreitet und bekannt.

Die Metallisierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen, vorzugsweise von Elementen der 1. und 8. Nebengruppe in Glimmentladungsplasmen. Es kommen aber auch andere metallorganische Verbindungen von Übergangsmetallen oder Hauptgruppenmetallen, (wie zum Beispiel Zinnverbindungen) zum Einsatz.

Es werden solche metallorganische Verbindungen verwendet, die unzersetzt — eventuell unter Erwärmung — in die Gasphase überführt werden können, wie zum Beispiel π -Allyl- π -Cyclopentadienyl-Palladium, Trimethyl- π -Cyclopentadienyl-Platin, Dimethyl-Gold-acetylacetonat, Kupfer-hexafluor-acetylacetonat, Rutheniumacetylacetonat, Acetylacetonato-(1,5-cyclooctadien-iridium(I)), Cyclopentadienyldifluor-ter-*t*-butylphosphin-kupfer, Molybdänhexacarbonyl und Zinntetraalkyle.

Als besonders vorteilhaft hat sich die Kombination mehrerer Metalle herausgestellt, deren eines eine besonders gute Haftung zum Substrat und das anderer zur nachfolgenden Metallschicht besitzt. Im Beispiel ist eine Anwendung beschrieben.

Die Metallisierung erfolgt in normalen Plasmareaktoren, die hauptsächlich als Rohr- oder Tunnelreaktoren oder als Parallelplattenreaktoren und Reaktoren für Coronaentladungen bekannt sind. Für die Herstellung

metallischer Filme und Strukturen kann das Plasma sowohl mit Gleichstrom als auch mit Wechselstrom oder Hochfrequenz (inklusive Mikrowellen), im allgemeinen im kHz- oder MHz-Bereich erzeugt werden. Der Druck in der Plasmakammer beträgt 0,1 – 2,0 Pa.

Die für die Metallisierung nach erfindungsgemäßen Verfahren benutzten metallorganischen Verbindungen werden dem Plasmareaktor gasförmig zugeführt, vorzugsweise durch Sublimation oder Verdampfung. Sie können für sich allein benutzt werden, im allgemeinen verdünnt man sie aber mit Trägergasen, um gleichmäßige porenfreie Schichten zu erhalten. Als Trägergase eignen sich inerte Gase, wie Argon und Helium oder reduzierende Gase wie Wasserstoff; auch Gemische können eingesetzt werden. Die Einspeisung der Organo-Metallverbindungen erfolgt nach Einstellung des Vakuums außerhalb der Glimentladungszone in den Strom des Trägergases, so daß im eigentlichen Reaktionsbereich eine gleichmäßige Gasmischung vorliegt. Der Vorratsbehälter für die Metallverbindung wird zweckmäßigerweise mit einer Vorrichtung zum Heizen versehen, um schwerer sublimierbare Metallverbindungen in ausreichender Menge in den Gasstrom zu führen.

Eine besondere Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß vor dem Metallisierungsprozeß in der Plasmaentladung ein Plasma-Ätzprozeß vorgenommen wird, um die Substratoberfläche zu reinigen und für die Aufnahme der Metallschicht empfänglich zu machen. Die Ausführungsform des Reaktors und der Verfahrensbedingungen unterscheiden sich im Prinzip nicht von dem Plasma Metallisierungsprozeß. Selbstverständlich werden jedoch beim Plasma-Ätzprozeß keine metallorganischen Verbindungen verwendet. Vorzugsweise werden dem inerten Trägergas reaktive Gase, wie zum Beispiel Sauerstoff oder Tetrafluormethan zugesetzt.

Die Leistungsdichten betragen für die Vorbehandlung 0,1 – 1 Watt/cm², für die Abscheidung der dünnen Filme liegen die Leistungsdichten zwischen 0,01 – 1 Watt/cm². Die Elektrode ist entweder geerdet oder befindet sich auf einem negativen Feld bis von einigen 100 Volt je nach eingespeister Leistung.

Die Temperatur der Substrat-Elektrode kann variiert werden, vorzugsweise zwischen 20 und 250°C, limitiert durch die Temperaturbeständigkeit des Kunststoffes.

Die Substrate werden mit einer Maske aus Aluminium versehen, so daß die Bereiche auf dem Plättchen frei bleiben, die die Leiterbahnstrukturen tragen sollen. Die Polyimidsubstrate werden im Reinigungs- beziehungsweise Ätzplasma vorbehandelt und anschließend mittels Plasma-CVB mit einem Metallfilm beschichtet. Die metallisierten Flächen werden zunächst im reduktiven Kupfer- oder Nickelbad und dann im elektrolytischen Bad auf ca. 20 µm verstärkt. Nach einer Temperung von mindestens einer Stunde bei 100°C wird mit Hilfe des Schältestes für Folienmaterial oder Polyimidplatten eine Haftung von 1 bis 1,5 Newton/mm bestimmt. Beim Schältest findet, wie REM-Aufnahmen zeigen, ein Materialbruch statt.

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung:

Beispiel 1

Abscheidung von Palladium auf Polyimid

| | |
|-------------|--|
| Reaktortyp: | Parallelplattenreaktor, HF-Substratelektrode |
| Frequenz: | 13,56 MHz |
| Substrat: | Polyimidselektrolux auf Glas |
| Temperatur: | 298 K |

a) Vorbehandlung:

| | |
|-------------------|--------------------------|
| Sputtergas: | Argon |
| Druck: | 16 Pascal |
| Flow: | 100 sccm |
| Self-bias: | 450 Volt |
| Leistungsdichte: | 0,4 Watt/cm ² |
| Behandlungsdauer: | 2 Minuten |

b) Bekeimung

| | |
|------------------------------|--|
| Metallorganische Verbindung: | π -Allyl- π -cyclopentadienylpalladium |
| Temperatur der Vorlage: | 323 K |
| Trägergas: | Argon Flow: 100 sccm |
| Druck: | 16 Pascal |
| Leistungsdichte: | 0,08 Watt/cm ² |
| Self-bias: | 180 Volt |
| Dauer: | 10 Minuten |

c) Nachbehandlung

Tempern der Proben nach der naßchemischen Verkupferung von 1 Stunde bei 373 K.

Beispiel 2

Abscheidung von Gold auf Polyimid

5 Reaktortyp: Parallelplattenreaktor, Substratelektrode geerdet
 Frequenz: 13,56 MHz
 Substrat: Polyimidfoliecaptun HS 200 Temperatur: 523 K

10 A. Vorbehandlung
 Ätzgas: $O_2/Argon (1 : 1)$
 Druck: 26 Pascal
 Flow: je 50 sccm Argon und Sauerstoff
 Leistungsdichte: $0,5 \text{ cm}^2$
 15 Dauer: 5 Minuten

B. Metallisierung
 Metallorganische Verbindung: Dimethyl-Gold-acetylacetonat
 20 Temperatur der Vorlage: 313 K
 Trägergas: Argon
 Flow: 100 sccm
 Druck: 26 Pascal
 Leistungsdichte: $0,6 \text{ Watt/cm}^2$
 25 Dauer: 5 Minuten

Beispiel 3

Abscheidung von Molybdän auf Polyimid

30 Reaktortyp: Parallelplattenreaktor mit geerdeter Substratelektrode
 Frequenz: 13,56 MHz
 Substrat: Polyimidplatten
 35 Temperatur: 448 K

A. Vorbehandlung
 Sputtergas: Argon
 40 Flow: 7,5 sccm
 Druck: 20 Pascal
 Leistungsdichte: $0,6 \text{ Watt/cm}^2$
 Dauer: 10 Minuten

B. Abscheidung des Molybdänfilms

Metallorganische Verbindung: Molybdän-hexacarbonyl
 Temperatur der Vorlage: 293 K
 50 Trägergas: Arbon/ $H_2 (2 : 1)$
 Flow: 7,5 sccm
 Druck: 20 Pascal
 Leistungsdichte: $0,6 \text{ Watt/cm}^2$
 55 Dauer: 60 Minuten

Beispiel 4

Abscheidung von Palladium-Platin auf Polyimid

60 Reaktortyp: Parallelplattenreaktor, HF-Substratelektrode
 Frequenz: 13,56 MHz
 Substrat: Polyimidplatten
 Temperatur: 293 K
 65

A. Vorbehandlung

Ätzgas: O_2 /Argon
 Flow: 35 sccm O_2 , 35 sccm Argon
 Druck: 10 Pascal
 Leistungsdichte: 0,4 Watt/cm²
 Dauer: 10 Minuten

5

B. Metallisierung

Metallorganische Verbindungen:

π -cyclopentadienyl-trimethylplatin
 π -allyl- π -cyclopentadienylpalladium

10

Trärgas:

Arbon

Flow:

100 sccm

Druck:

16 Pascal

Temperatur der Vorlage:

313 K

15

Leistungsdichte:

0,4 cm²

self-filed

400 Volt

Dauer:

je 5 Minuten

Patentansprüche

20

1. Verfahren zur Herstellung metallischer Strukturen auf Nichtleitern durch Zersetzung metallorganischer Verbindungen in einer Glimmentladung unter Bildung eines metallischen Films, dadurch gekennzeichnet, daß als Nichtleiter Polyimid verwendet wird.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberfläche der Nichtleiter vor dem Metallisierungsprozeß einem Ätz- und Reinigungsprozeß in einer Glimmentladung unterworfen sind.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der in der Glimmentladung bei der Metallisierung erhaltene Film in einem Bad zur chemisch reduktiven Metallabscheidung, vorzugsweise einem chemisch reduktiven Kupferbad oder einem chemisch reduktiven Nickelbad, verstärkt wird.

30

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturen durch Auflegen von Masken oder durch Auftragen von Siebdrucklacken oder Fotolacken vorgegeben werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Strukturen nach der Metallisierung mit Hilfe von Fotoresist, Fotolacken oder Siebdrucklacken erzeugt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Kupferverbindungen verwendet werden.

35

7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Palladiumverbindungen verwendet werden.

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Platinverbindungen verwendet werden.

40

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Goldverbindungen verwendet werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films Gemische organischer Metallverbindungen, vorzugsweise Palladium- und Platinverbindungen verwendet werden.

45

11. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Nickelverbindungen verwendet werden.

12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Kobaltverbindungen verwendet werden.

13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Rutheniumverbindungen verwendet werden.

50

14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Zinnverbindungen verwendet werden.

15. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Molbydänverbindungen verwendet werden.

55

16. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Rhodiumverbindungen verwendet werden.

17. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Iridiumverbindungen verwendet werden.

18. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zur Abscheidung des metallischen Films organische Osmiumverbindungen verwendet werden.

60

19. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein mit Füllstoffen zweckmäßigerweise Al_2O_3 oder SiO_2 , angereichertes Polyimid verwendet wird.

65



10-1-78